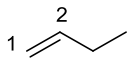
Alkene

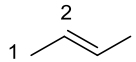
Bei der Benennung wird die Endung „an“ des Alkans durch „en“ ersetzt. Alkene werden auch als Olefine bezeichnet.

Ethan → Ethen (Trivialname Ethylen)
Propan → Propen (Trivialname Propylen)

Die Position der Doppelbindung wird durch eine Nummer angezeigt.

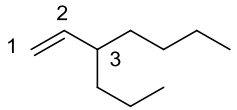


1-Buten



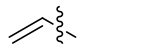
2-Buten

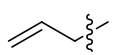
Bei verzweigten Alkenen bildet die längste Kette, welche die Doppelbindung enthält, den Stammnamen, die anderen werden als Substituenten betrachtet.

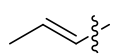


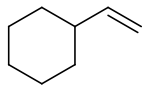
3- Propyl-1-hepten

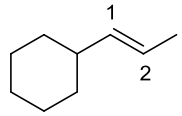
Ungesättigte Seitenketten werden als Alkenyl-Reste bezeichnet. Oft finden Trivialnamen Verwendung.


Ethenyl-
Vinyl-


2-Propenyl-
Allyl-


1-Propenyl-


Ethenylcyclohexan
(Vinylcyclohexan)



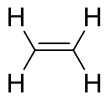
1-Propenylcyclohexan

Alkene

Bindungsverhältnisse in Alkenen:

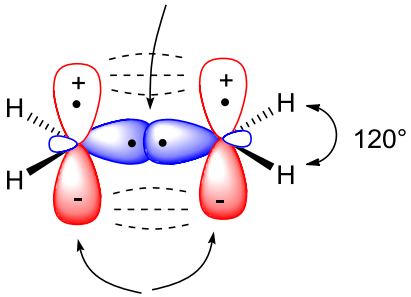
Alkene enthalten als zentrales Strukturelement eine C-C-Doppelbindung, diese besteht aus einer σ- sowie einer π-Bindung.

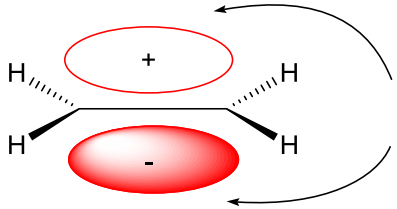
beide Kohlenstoffatome sind sp^2-hybridisiert



Ethen

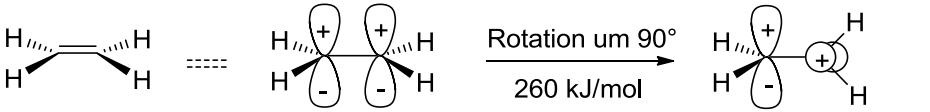
zentrale, rotationssymmetrische σ-Bindung (Überlappung zweier sp^2-Orbitale)





aus den p-Orbitalen beider C-Atome hervorgegangenes π-Molekülorbital

Die beiden einfach besetzten p-Orbitale überlappen ebenfalls, diese Bindung wird π-Bindung genannt



optimale Überlappung beider p-Orbitale

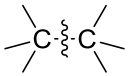
keine Überlappung der p-Orbitale möglich

Da bei einer Rotation um die C-C-Doppelbindung die Überlappung der p-Orbitale abnimmt, sind Alkene im Gegensatz zu Alkanen rotationsgehindert.

Alkene

thermodynamische Stabilität von Alkenen:

Dissoziationsenergien



348 kJ/mol

611 kJ/mol

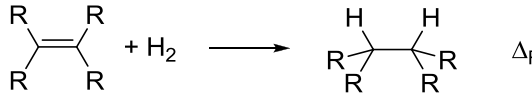
Eine C=C-Doppelbindung (σ- + π-Bindung)
ist weniger stark als 2 C-C-Einfachbindungen
(2 σ-Bindungen) in der Summe.

1.) Alkene sind umso stabilder, je mehr Alkylsubstituenten die Doppelbindung besitzt (interne DB > terminale DB).

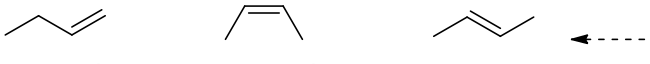
2.) *Cis*-Alkene sind energiereicher als *trans*-Alkene (stärkere Abstoßung der beiden Substituenten).

3.) Konjugierte Doppelbindungen sind günstiger als die gleiche Zahl isolierter Doppelbindungen.
(Siehe später)

Hydrierenthalpien:

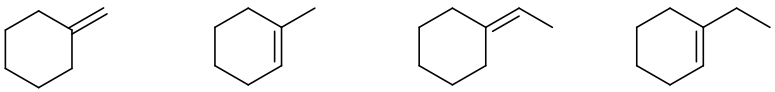


$\Delta_R H$ exotherm



-125,8 kJ/mol -119,5 kJ/mol -115,4 kJ/mol

energetisch am günstigsten



-116,4 kJ/mol -107,6 kJ/mol -110,1 kJ/mol -105,1 kJ/mol

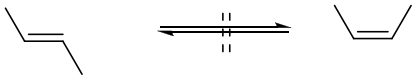
-253 kJ/mol
(-126,5 kJ/mol pro DB)

-239 kJ/mol
(-119,5 kJ/mol pro DB)

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

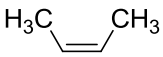
Cis-Trans-Isomerie von Alkenen

Durch die hohe Energiebarriere (260 kJ/mol) ist in Alkenen die Rotation um die Doppelbindung kaum möglich.



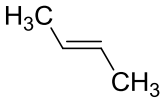
trans-2-Buten

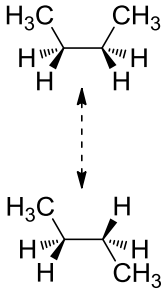
cis-2-Buten



ΔE = 4.1 kJ/mol

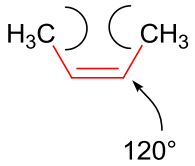
Umwandlung der Isomeren erst bei hohen Temperaturen

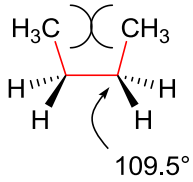




ΔE = 18.9 kJ/mol

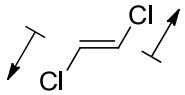
Der Energieunterschied zwischen *cis*- und *trans*-2-Buten beträgt nur 4.1 kJ/mol, während er für die Konformere des Butans 18.9 kJ/mol beträgt.





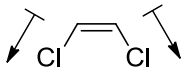
Bedingt durch die unterschiedlichen Bindungswinkel sind sich die Methylgruppen in diesem Butan-Konformer näher benachbart als im Buten → stärkere Abstoßung.

weitere Bsp.:



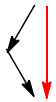
trans-1,2-Dichlorethen

kein Dipolmoment
F = -50°C
Kp = 48°C



cis-1,2-Dichlorethen

μ = 1,90 D
F = -81°C
Kp = 60°C



resultierendes Dipolmoment

Cis- und *trans*-Isomere besitzen teilweise stark abweichende physikalische Eigenschaften.

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

E/*Z*-Nomenklatur von Alkenen

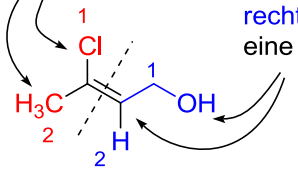
Bei mehr als 2 Substituenten an der Doppelbindung ist Zuordnung der Deskriptoren *cis* und *trans* schwieriger. Abhilfe schafft die eindeutige Benennung nach der *E*/*Z*-Nomenklatur des CIP.

1.) Die beiden Substituenten werden für jedes C-Atom der Doppelbindung getrennt betrachtet und deren Priorität bestimmt. Die Prioritäten werden nach dem CIP-System ermittelt (siehe Bestimmung der Konfiguration von Chiralitätszentren).

2.) Befinden sich die Substituenten mit der jeweils höchsten Priorität auf einer Seite der Doppelbindung, hat die Doppelbindung eine *Z*-Konfiguration (*Z* von „zusammen“). Befinden sie sich auf entgegengesetzten Seiten, liegt eine *E*-Konfiguration vor (*E* von „entgegen“).

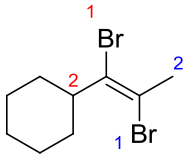
linke Seite: Chlor besitzt eine höhere Priorität als eine Methylgruppe.

rechte Seite: eine Hydroxymethylgruppe besitzt eine höhere Priorität als Wasserstoff.



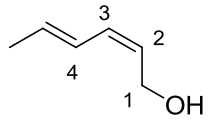
Die beiden Substituenten mit der höheren Priorität (jeweils 1) liegen auf der gleichen Seite der Doppelbindung, diese besitzt daher (*Z*)-Konfiguration.

(*Z*)-3-Chlorbut-2-en-1-ol



Brom besitzt jeweils die höchste Priorität, die Doppelbindung ist *E*-konfiguriert.

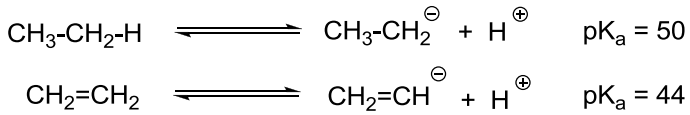
(*E*)-1,2-Dibrom-1-cyclohexylprop-1-en



(2*Z*,4*E*)-Hexa-2,4-dien-1-ol

Acidität von Alkenen

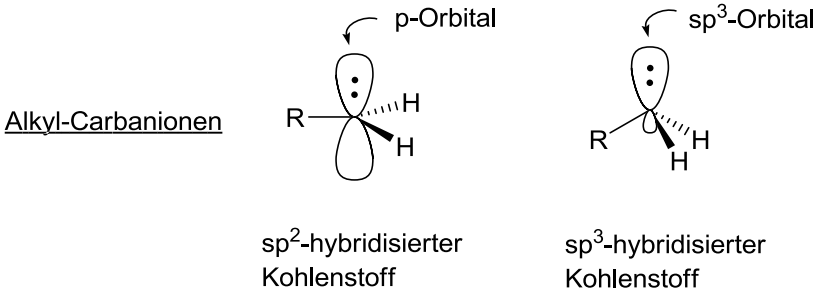
Im Gegensatz zu Alkanen sind die Wasserstoffatome der C-C-Doppelbindung stärker acide, absolut gesehen ist die Acidität jedoch immer noch äußerst gering.



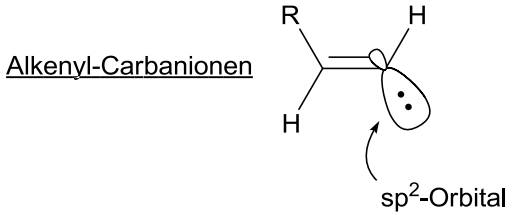
Ursache für die höhere Acidität von Alkenen ist die höhere Elektronegativität des sp^2-hybridisierten Kohlenstoffs.

Zur Größeneinordnung: $pK_a = 50$ bedeutet $K = 10^{-50}$! Unter 10^{50} Teilchen ist ein Ethanmolekül dissoziiert. 1 Mol Ethan ($6*10^{23}$ Teilchen) wiegt 30 g (0,030 kg). 10^{50} Ethanmoleküle entsprächen einer Masse von $5*10^{24}$ kg (Sonnenmasse $2*10^{30}$ kg).

Alkyl-Carbanionen können planar oder gewinkelt sein.

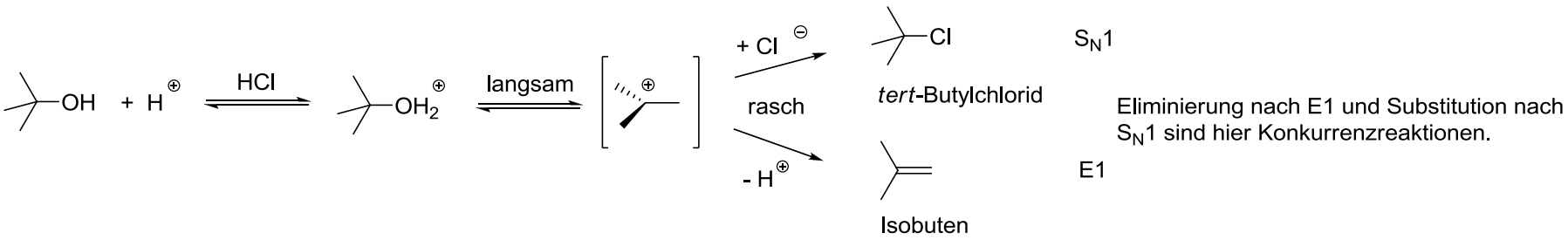


Alkenyl-Carbanionen sind planar. Das einzelne Elektronenpaar liegt in einer Ebene mit den anderen Substituenten.



Darstellung von Alkenen durch Eliminierung

unimolekulare Eliminierung nach E1:



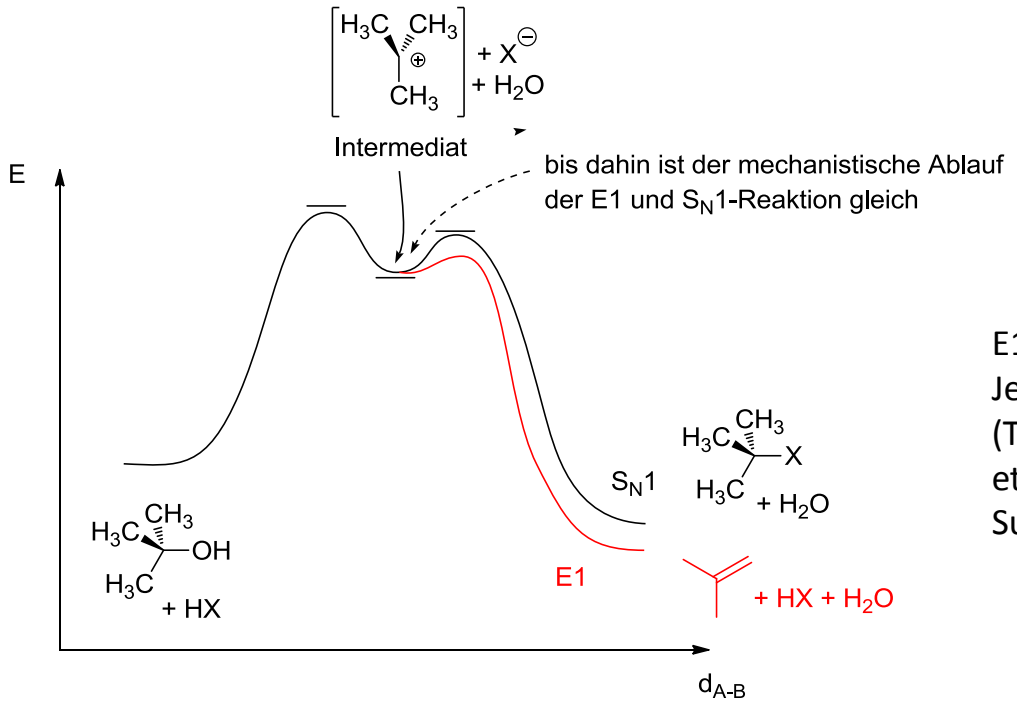
Bei der nucleophilen Substitution von tertiären Alkoholen treten oft Alkene als Nebenprodukte auf. Das intermediär gebildete Carbeniumion kann auf zwei Wegen weiter reagieren:
1.) Reaktion mit einem Nucleophil (z.B. Chlorid) zu einem *tert*-Chloralkan
2.) Abspaltung eines Protons und Bildung eines Alkens.

Bei höheren Temperaturen und in Gegenwart schlechter Nucleophile entsteht fast ausschließlich das Alken. Geschwindigkeitsbestimmend ist in beiden Fällen die langsam verlaufende Dissoziation zum *tert*-Carbeniumion.

Es gilt analog zu S_N1: $-\frac{dc_{ROH}}{dt} = k \cdot c_{ROH}$

Darstellung von Alkenen durch Eliminierung

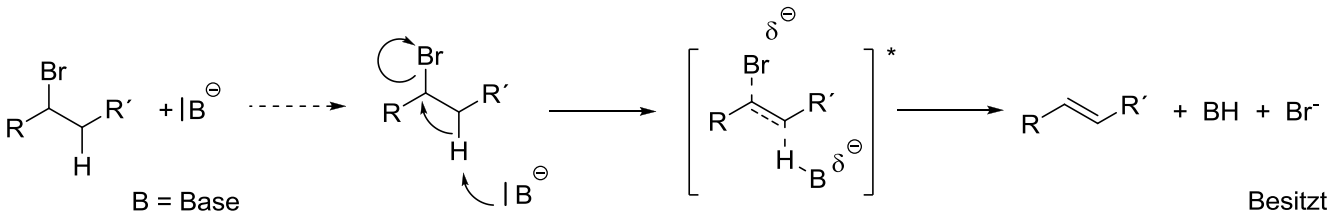
unimolekulare Eliminierung nach E1:



E1 und S_N1-Reaktionen sind Konkurrenzreaktionen. Je nach den herrschenden Reaktionsbedingungen (Temperatur, Nucleophilie von X^-, Lösungsmittel etc.) überwiegt die Eliminierung oder die Substitution.

Darstellung von Alkenen durch Eliminierung

bimolekulare Eliminierung nach E2:



gleichzeitige Abstraktion von H^+ durch die Base und Eliminierung von Br^-

Besitzt die Base B eine gewisse Nucleophilie, kann neben der Eliminierung auch wieder Substitution nach S_N2 eintreten.

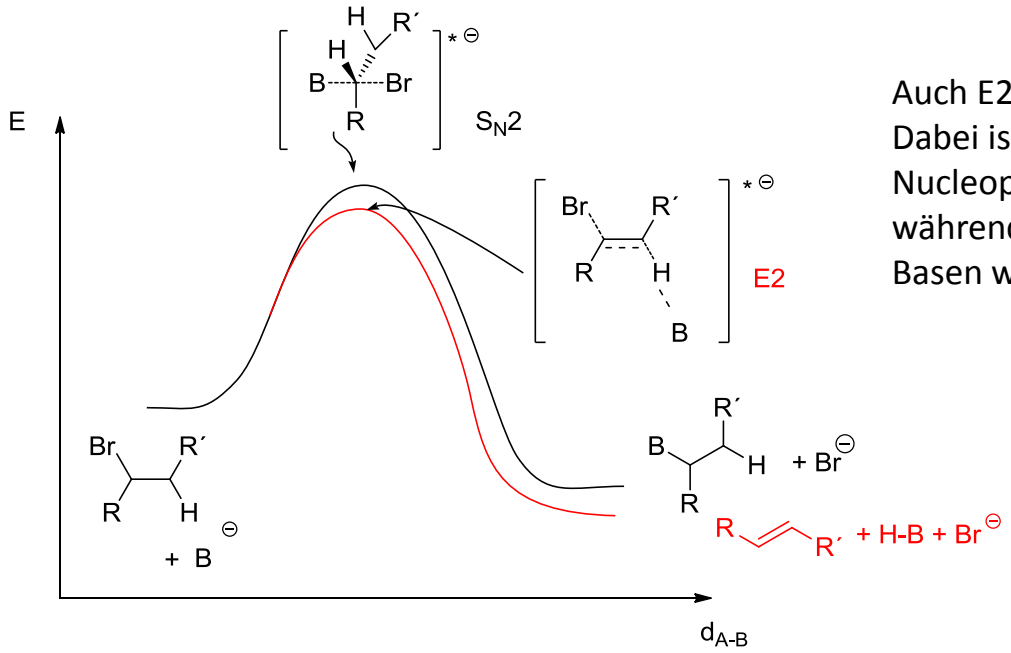
Mit starken Basen lässt sich aus Halogenalkanen Halogenwasserstoff eliminieren. Die Base abstrahiert dabei ein β-ständiges Proton. Der Bindungsbruch der C-H-Bindung und der C-Br-Bindung erfolgt simultan. Es wird nur ein Übergangszustand durchlaufen, die Reaktionsgeschwindigkeit ist von den Konzentrationen der Base und des Halogenalkans abhängig.

Es gilt analog zu S_N2: $-\frac{dc_{RBr}}{dt} = k \cdot c_{RBr} \cdot c_{B^-}$

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Darstellung von Alkenen durch Eliminierung

bimolekulare Eliminierung nach E2:



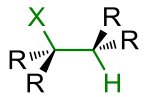
Auch E2 und S_N2-Reaktionen sind Konkurrenzreaktionen. Dabei ist die Nucleophilie der Base entscheidend. Gute Nucleophile wie OH^- oder CH_3O^- führen oft zu Substitution, während schlechte Nucleophile (sterisch stark gehinderte Basen wie *tert*-Butanolat) nur zu Eliminierung führen.

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Darstellung von Alkenen durch Eliminierung

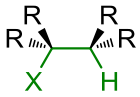
Stereoselektivität der E2-Eliminierung:

2 prinzipiell mögliche Konformationen, die eine Anordung der C-H und C-X-Bindung in einer Ebene ermöglichen



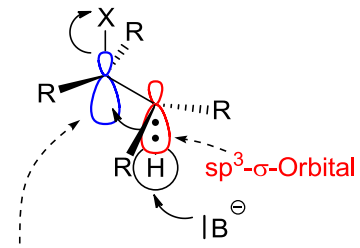
anti-coplanare Konformation

X und H in einer Ebene, aber auf entgegengesetzten Seiten der C-C-Bindung

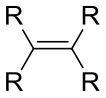


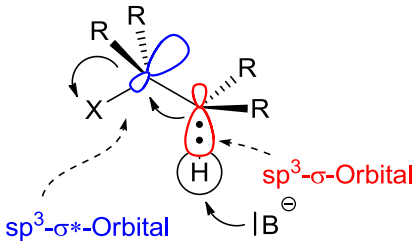
syn-coplanare Konformation

Br und H in einer Ebene, aber auf der gleichen Seite der C-C-Bindung



anti-Eliminierung





syn-Eliminierung

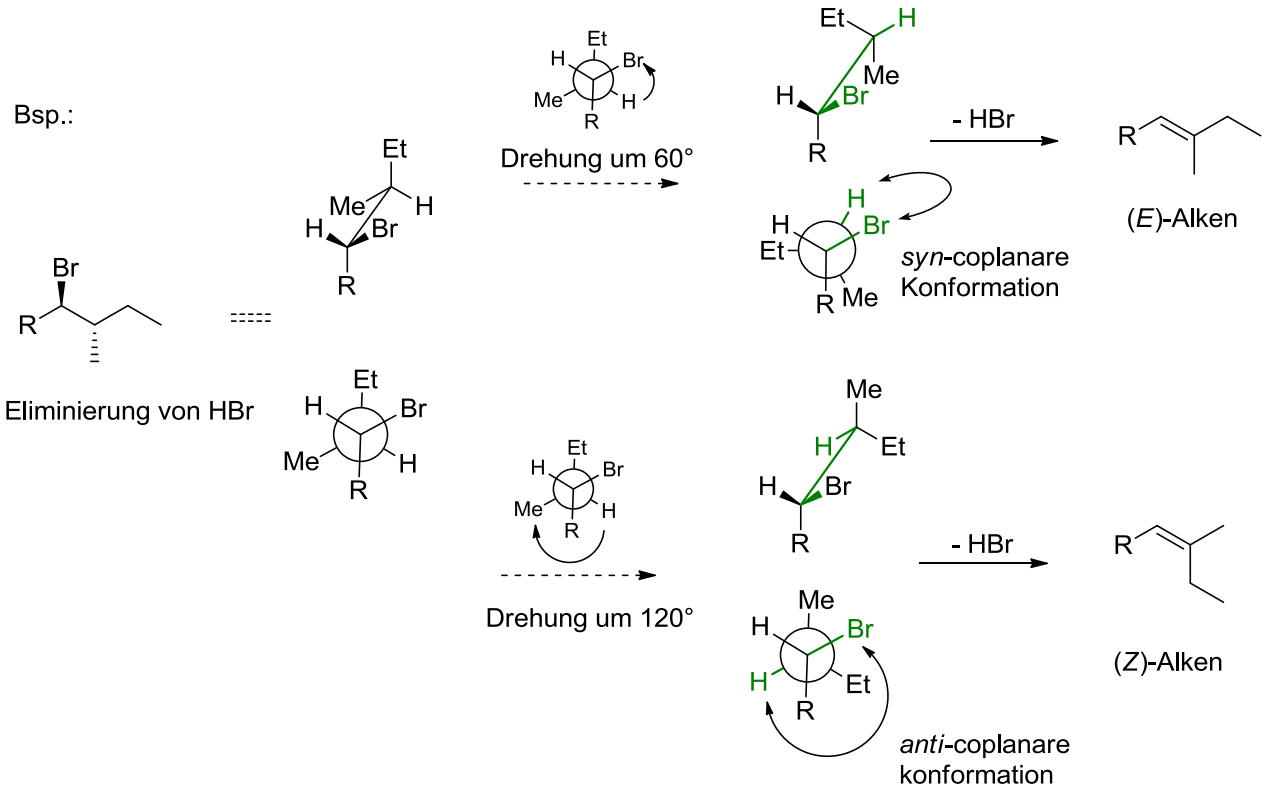
Stereoselektivität: Wie ist die räumlich Anordnung (Konfiguration) der DB etc. nach der Reaktion (hier *cis* oder *trans* bzw. *E* oder *Z*). Denken Sie dabei an Stereoisomerie.

Im Übergangszustand der E2-Eliminierung müssen die C-H-Bindung und die C-X-Bindung in einer Ebene liegen. Nur so ist eine optimale Überlappung der sich bildenden p-Orbitale zur neuen π-Bindung möglich.

Bei acyclischen Molekülen wird eine *anti*-Eliminierung bevorzugt.

Darstellung von Alkenen durch Eliminierung

Stereoselektivität der E2-Eliminierung:



Die Produkte der *Syn*- bzw. *anti*-Eliminierung unterscheiden sich hinsichtlich der E/Z-Konfiguration der Doppelbindung.

Vorteile der *anti*-Eliminierung:

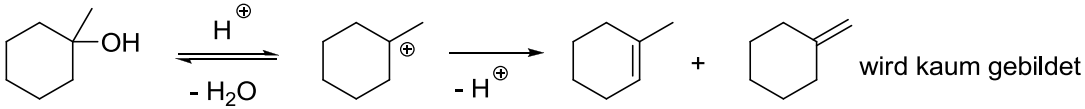
1. Die Eliminierung erfolgt aus der energieärmsten gestaffelten Konformation statt aus der ekliptischen.
2. Die angreifende Base und die Fluchtgruppe X sind soweit wie möglich voneinander entfernt.
3. Das Elektronenpaar der gebrochenen C-H-Bindung kann sehr gut mit dem antibindenden Orbital der C-X-Bindung überlappen (analog S_N2).

Darstellung von Alkenen durch Eliminierung

Regioselektivität bei Eliminierungen :

Regioselektivität: Lage der DB nach der Reaktion (Konstitutionsisomere).

E1:



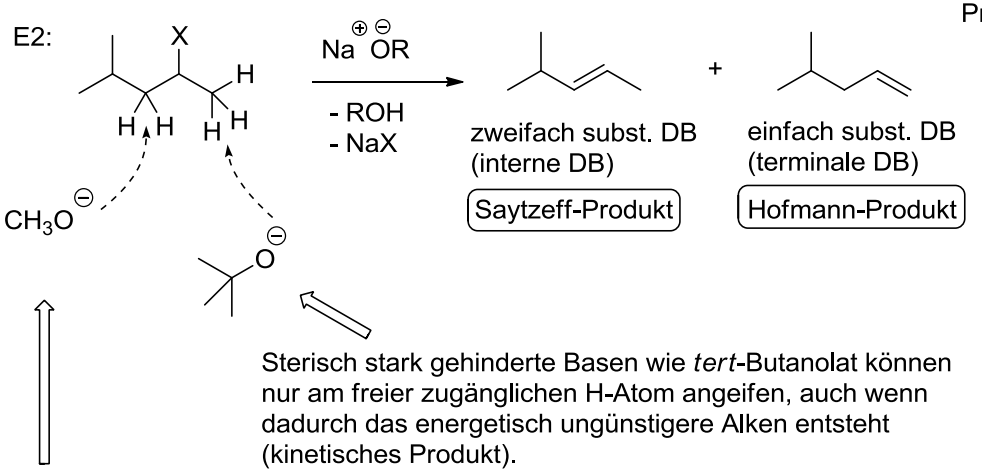
dreifach substituierte DB
thermodynamisch günstiger
als zweifach substituierte

Aus thermodynamischer Sicht sind Doppelbindungen mit einer möglichst hohen Anzahl an Substituenten (interne DB) gegenüber terminalen DB bevorzugt.

Bei einer E1-Eliminierung entsteht daher das Alken mit der höchstmöglich substituierten DB.

Darstellung von Alkenen durch Eliminierung

Regioselektivität bei Eliminierungen :



Sterisch stark gehinderte Basen wie *tert*-Butanolat können nur am freier zugänglichen H-Atom angeifen, auch wenn dadurch das energetisch ungünstigere Alken entsteht (kinetisches Produkt).

Weniger gehinderte Basen (z.B. Methanolat) haben prinzipiell die Wahl, an welcher Position sie angreifen. Sie greifen an dieser Position an, da sich dabei das thermodynamisch günstigere Alken bildet (thermodynamisches Produkt)-

Ist bei einem Substrat die Eliminierung prinzipiell in 2 Richtungen möglich, so entscheiden beim Ablauf nach E2 mehrere Faktoren darüber, welches Produkt bevorzugt entsteht.

Regel von Hofmann:

Es entsteht bevorzugt das Alken mit der geringsten Anzahl von Alkylsubstituenten an der Doppelbindung. → Hofmann-Produkt

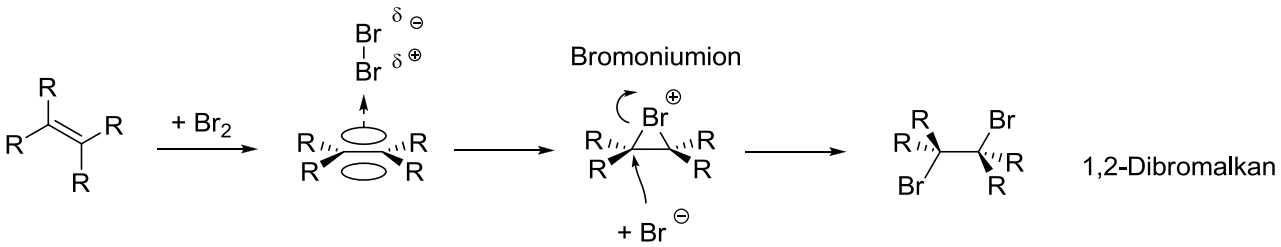
Regel von Saytzeff:

Es entsteht bevorzugt das Alken mit der größten Anzahl von Alkylsubstituenten an der Doppelbindung. → Saytzeff-Produkt

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

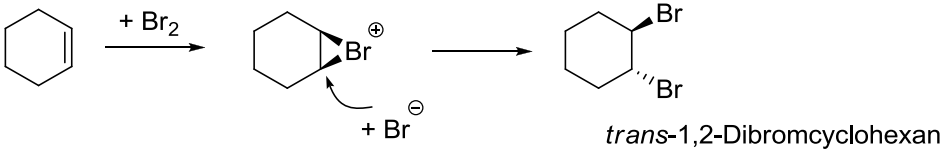
Reaktionen von Alkenen

elektrophile Addition von Halogenen:



Öffnung des Bromoniumions nach S_N2

Die Addition von Halogenen (Chlor, Brom) verläuft *trans*-selektiv. Dabei wird als Intermediat ein cyclisches Bromoniumion gebildet, welches durch ein weiteres Bromidion nach S_N2 geöffnet wird.



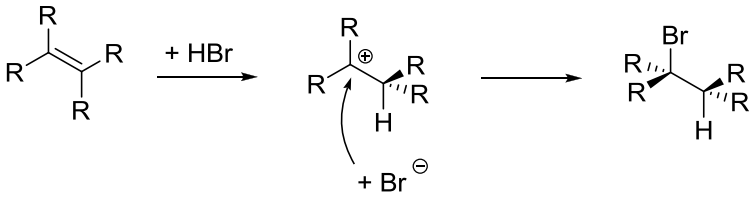
Anfriff von der Unterseite

trans-1,2-Dibromcyclohexan

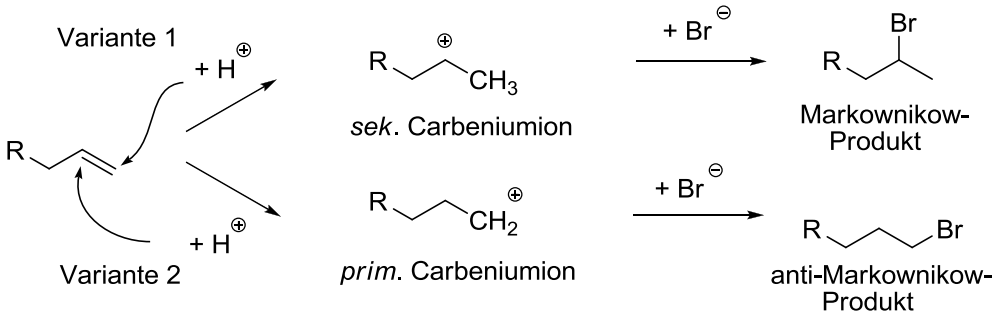
Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de

Reaktionen von Alkenen

Addition von Halogenwasserstoff/Wasser:



Die Addition von HX bzw. H_2O verläuft ohne Bildung eines cyclischen Intermediates. Im ersten Schritt wird H^+ addiert, wobei ein Carbeniumion entsteht. Nachfolgend findet die Addition von X^- bzw. H_2O an das Carbeniumion statt.



Bei unterschiedlichen Substituenten an einer Doppelbindung sind bei der Addition von HX 2 regioisomere Produkte möglich (hier Variante 1 und 2). Die Stabilität der intermediär gebildeten Carbeniumionen bestimmt die Selektivität.
Die Addition von H^+ im ersten Schritt erfolgt so, dass das stabilere Carbeniumion entsteht.

⟶ Markownikow-Regel

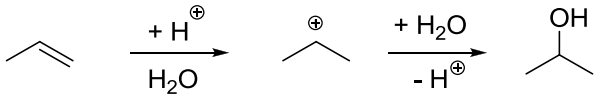
sekundäres Carbeniumion stabiler als das primäre

⟶ Variante 1

Regel von Markownikow:

Die Addition des H^+ findet an dem C-Atom der Doppelbindung statt, welches schon die meisten H-Substituenten trägt (so dass sich das stabilste Carbeniumion bilden kann).

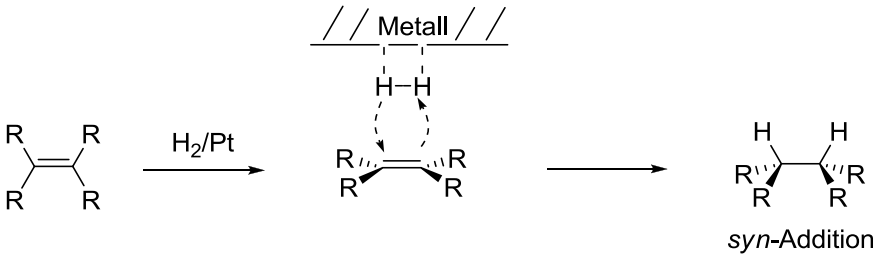
Bsp.:



Hydratisierung von Propen zu Isopropanol

Reaktionen von Alkenen

Addition von Wasserstoff/Hydrierung von Alkenen:

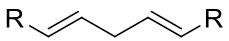


Zur katalytischen Hydrierung wird meist ein feinverteilter Metallkatalysator (Platin, Nickel) verwendet.

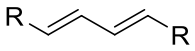
Der molekulare Wasserstoff wird auf der Katalysatoroberfläche adsorbiert und in einem Schritt auf das Alken übertragen. Daher werden beide H-Atome von der gleichen Seite an die Doppelbindung addiert (*syn*-Addition).

Polyene

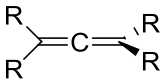
Möglichkeit der Anordnung von DB:



isolierte Doppelbindungen
(mehr als eine Einfachbindung liegt dazwischen)



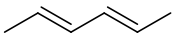
konjugierte Doppelbindungen
(durch eine Einfachbindung getrennt)

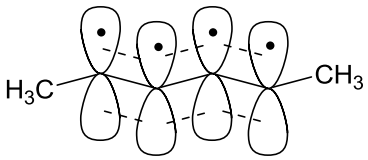


kumulierte Doppelbindungen
(direkt aneinandergrenzend)

Isolierte DB verhalten sich unabhängig voneinander. Konjugierte DB dagegen interferieren untereinander, da sich die p-Orbitale der aneinandergrenzenden DB ebenfalls überlappen, was zu einem Energiegewinn führt.

Bsp. 2,4-Hexadien



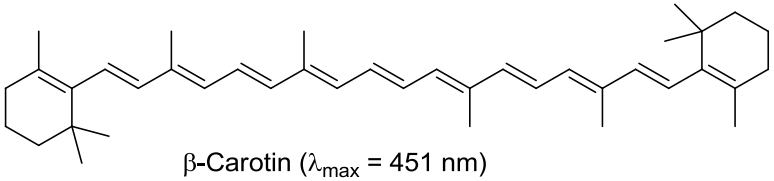


Die beiden p-Bindungen treten miteinander in Wechselwirkung (Überlappung).

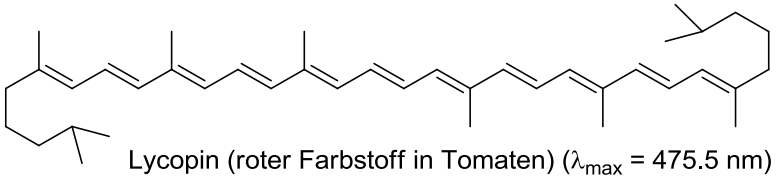
Mit zunehmender Zahl konjugierte DB absorbieren diese Polyene Licht im sichtbaren Bereich.
(z.B. Carotinoide)

Polyene

konjugierte Diene:

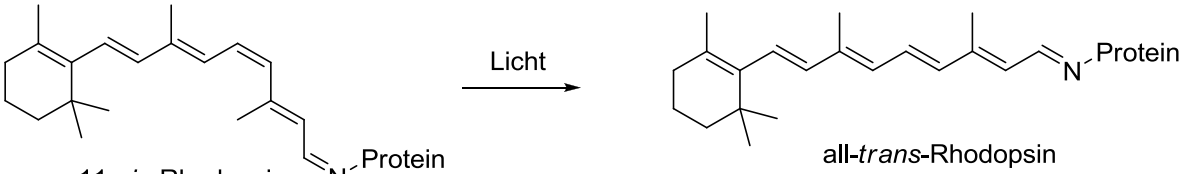


β-Carotin (λ_{max} = 451 nm)



Lycopin (roter Farbstoff in Tomaten) (λ_{max} = 475.5 nm)

Prinzip des Sehvorganges:



11-*cis*-Rhodopsin (purpurfarben)

all-*trans*-Rhodopsin

Die Geometrieänderung führt zu einem Nervenimpuls. Die Rückumwandlung des *trans*-Isomers in das 11-*cis*-Isomer erfolgt in mehreren Stufen.

Dr. Gunnar Ehrlich
ehrlich@chemie.uni-hamburg.de